

51

Int. Cl.:

C 08 f, 29/46

D 06 p

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 29/46

8 m, 12

Behördeneigentlich

10

11

21

22

43

44

# Auslegeschrift 1 719 395

Aktenzeichen: P 17 19 395.2-49 (B 97077)

Anmeldetag: 14. März 1968

Offenlegungstag: —

Auslegungstag: 17. Dezember 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Bindemittel für Pigmentfärbung oder Pigmentdruck von Textilgut

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Dachs, Dr. Karl, 6710 Frankenthal;  
Faulhaber, Dr. Gerhard, 6800 Mannheim;  
Scheuermann, Dr. Werner; Schwindt, Dr. Wolfgang;  
6700 Ludwigshafen; Uhl, Günter, 6520 Worms

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
—

DT 1 719 395

Es ist allgemein üblich, Textilgut mit Klotzbädern oder mit Druckpasten zu behandeln, die Pigmente und Bindemittel für diese Pigmente enthalten, und durch Trocknung und gegebenenfalls Hitzebehandlung die Pigmente mit Hilfe der Bindemittel auf dem Textilgut zu verankern. Als Bindemittel sind dabei filmbildende Polymerisate gebräuchlich, vor allem selbstvernetzende Polymerisate. Die Pigmentfärbe- und -druckverfahren werden gerne angewendet, da sie die Herstellung farbiger Textilien von hervorragender Lichtechtheit auf wirtschaftliche Weise ermöglichen. Sie haben aber auch Nachteile, die ihrem Einsatz auf manchen Gebieten hindernd entgegenstehen. So läßt besonders die Wasch- und Reibechtheit pigmentgefärbter oder -bedruckter Textilien trotz der erheblichen Verbesserungen, die die Einführung der selbstvernetzenden Polymerisate als Bindemittel gebracht hat, noch immer Wünsche offen.

Es wurden nun verbesserte Bindemittel auf der Grundlage von selbstvernetzenden Polymerisaten gefunden, die auf Textilgut Pigmentfärbungen und Pigmentdrucke mit besonders hohen Wasch- und Reibechtheiten liefern. Die erfindungsgemäßen Bindemittel, bestehend aus einer Mischung aus (bezogen auf 100 Gewichtsteile der Mischung)

1. 0,5 bis 30 Gewichtsteilen eines Polymerisates aus
  - a) 99,95 bis 95% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und
  - b) 0,05 bis 5% wenigstens eines Monomeren mit zwei polymerisierbaren Doppelbindungen

und

2. 99,5 bis 70 Gewichtsteilen eines Polymerisats aus
  - c) 0,5 bis 5% wenigstens eines gegebenenfalls mit einem 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohol verätherten N-Methylolamids der Acryl- und/oder Methacrylsäure und
  - d) 99,5 bis 95% wenigstens eines Esters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohol und/oder wenigstens eines Monomeren mit zwei konjugierten Doppelbindungen oder einer Monomerenmischung, die neben wenigstens einem der genannten Monomeren bis zur Hälfte ihres Gewichts andere Monomere enthält.

Als Monomere (b) kommen insbesondere die  $C_3$ - $C_8$ -Alkylendiester oder -Alkylendiamide der Acrylsäure oder Methacrylsäure in Betracht sowie das Methylenbisacrylamid und -methacrylamid. Weiterhin eignen sich die Diallyläther von  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkylenglykolen und die Diallylester von  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkyldicarbonsäuren sowie der Phthalsäuren.

Monomere der Gruppe (d) mit zwei konjugierten Doppelbindungen sind z. B. Butadien, Isopren und Chlorbutadien. Zu den weiteren Monomeren, die in der Komponenten (d) bis zu einer Menge von 50 Gewichtsprozent enthalten sein können, zählen die zum Aufbau von Bindemitteln auch sonst üblichen Verbindungen wie Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylester von  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkylcarbonsäuren,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylvinyläther und ferner hydrophobierende Comonomeren wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und polymerisierbare Kohlenwasserstoffe, wie Styrol.

Die Polymerisate (1) und (2) sind an sich bekannt und nach bekannten Methoden der radikalischen Polymerisation erhältlich. Für die Herstellung der Poly-

merisate (1) wird die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln bevorzugt, während sich für die Herstellung der Polymerisate (2) die Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium besonders bewährt hat.

Die Polymerisate (1) werden nach der Polymerisation im allgemeinen in üblicher Weise gänzlich oder partiell, etwa zu mindestens 80% aller verfügbaren Carboxylgruppen neutralisiert. Für die Neutralisation hat sich Ammoniak besonders bewährt.

Die Färbebäder und Druckpasten enthalten etwa 0,8 bis 15,0, vorzugsweise 1,0 bis 10,0% des neuen Bindemittels, 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10% eines Pigmentes und gegebenenfalls daneben noch sonstige in Pigmentfärbebädern und Druckpasten übliche Hilfsstoffe, wie 0,1 bis 3% Netzmittel und 2 bis 20% herkömmliche Bindemittel. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge einer wäßrigen Klotzflotte oder Druckpaste, wie sie unmittelbar verwendet werden können. Vielfach bevorzugt man jedoch das Arbeiten mit Öl-in-Wasser-Emulsionen. Hierfür braucht man die wäßrigen Zubereitungen (= 100%) lediglich mit wasserunlöslichen organischen Flüssigkeiten zu versetzen und durch intensives Verrühren in eine Emulsion zu überführen, und zwar für Öl-in-Wasser-Emulsionen mit 10 bis 70%. Hierbei ist es von großem Vorteil, daß man zur Herstellung dieser Emulsionen keine Emulgiermittel mitzuverwenden braucht, weil die erfindungsgemäßen Bindemittel selber emulgierende Eigenschaften haben, die sie jedoch nach der Vernetzung verlieren. Die so erzeugten emulgatorfreien Färbungen und Drucke sind daher gegen solvolytische Einflüsse wesentlich beständiger als solche, welche noch Emulgatoren enthalten.

Als Pigmente eignen sich anorganische und organische Pigmente aller Art.

Als Netzmittel kommen beispielsweise wasserlösliche Alkohole in Betracht.

Die Mitverwendung herkömmlicher Bindemittel kann dann zweckmäßig sein, wenn man bestimmte Effekte erzielen will, z. B. einen besonders hohen Glanz mit Hilfe thermoplastischer wasserunlöslicher Copolymerisate auf der Grundlage von Acrylsäureestern oder für den Prägedruck z. B. härtbare wasserlösliche Aminoplaste.

Man kann den Färbebädern und Druckpasten auch Vernetzungskatalysatoren zusetzen. Diese dürfen keine Elektrolyten, also nicht ionisch sein und erst bei den Fixierungstemperaturen Säure abgespalten wie z. B. Dimethyloxalat und Methyl-p-toluolsulfonat. Die Verwendung von Katalysatoren ist jedoch häufig nicht erforderlich, vor allem dann, wenn die neuen Bindemittel mit Ammoniak neutralisierte Polymerisate (1) enthalten und sich wegen ihres hohen Gehaltes an Ammoniumcarboxylatgruppen in der Hitze autokatalytisch vernetzen.

Organische Flüssigkeiten für Emulsionsverdickungen sind beispielsweise Benzol, Benzine des Siedebereiches von etwa 80 bis 200°C und chlorierte Kohlenwasserstoffe dieses Siedebereiches.

Sollte sich die Mitverwendung von Emulgatoren empfehlen, so kommen hierfür in erster Linie solche des nichtionischen und anionischen Typs in Betracht. Die erforderlichen Mengen betragen jedoch nur etwa 10 bis 40% derjenigen Mengen, die im Falle herkömmlicher Bindemittel benötigt werden, die selber keine emulgierenden Eigenschaften aufweisen.

Die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Klotzflotten und Druckpasten, die im übr-

gen wie herkömmliche Klotzflotten und Druckpasten angewendet werden, eignen sich für das Bedrucken von Textilien aus Fasermaterialien aller Art, z. B. aus Baumwolle, Zellwolle, Leinen, Wolle, Seide, Acetatseide, Nylon 6, Nylon 66, Polyäthylenterephthalat, Polyacrylnitril und Mischungen dieser Faserarten. In all diesen Fällen erhält man Färbungen und Drucke ausgezeichneter Eigenschaften, vor allem überraschend hoher Wasch- und Reibechtheiten, weshalb die universelle Anwendbarkeit der Druckpasten sowohl hinsichtlich der unterschiedlichen Pigmente als auch der diversen Fasermaterialien besonders hervorgehoben sei.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der neuen Bindemittel liegt in ihrer ausgezeichneten Reemulgierbarkeit, solange sie unvernetzt sind. Damit hängt zusammen, daß sie auch nach dem Trocknen leicht wieder ausgewaschen werden können, wo sie nicht vernetzt werden sollen, etwa aus den Schablonen von Filmdruckmaschinen.

Im folgenden sind Teile und Prozente Gewichtseinheiten.

#### Beispiel 1

Man bedruckt ein Baumwollgewebe auf einer Flachfilmdruckmaschine üblicher Bauweise mit der Druckpaste folgender Zusammensetzung: 50 Teile eines 20%igen Kupferphthalocyaninpigmentteiges und 950 Teile einer Mischung in wäßriger Phase mit 4% Gehalt an Bindemittel, bestehend aus 5 Teilen polyacrylsaurem Ammonium mit einem Gehalt an 0,1% Butandioldiacrylat und 35 Teilen eines Mischpolymerisates aus 60 Teilen Butadien, 15 Teilen Acrylnitril, 60 Teilen Styrol und 5 Teilen N-Methylolmethacrylamid. Man trocknet das bedruckte Gewebe und erhitzt es 5 Minuten mit Heißluft auf 140°C. Man erhält einen Pigmentdruck ausgezeichneter Abriebfestigkeit.

#### Beispiel 2

Ein Gewebe aus einer Fasermischung von 60% Polyester und 40% Zellwolle wird mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung bedruckt: 60 Teile eines 20%igen Kupferphthalocyaninpigmentteiges und

940 Teile einer Benzin-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt an 350 Teilen Benzin und einem Festgehalt von 5,5% an Bindemittel, bestehend aus 2,5 Teilen polyacrylsaurem Ammonium mit einem Gehalt an 0,1% Butandioldiacrylat und 52 Teilen eines Mischpolymerisats aus 60% Butadien, 35% Styrol und 5% N-Methylolmethacrylamid.

Man trocknet wie üblich und fixiert den Druck 5 Minuten bei 140°C. Man erhält einen Pigmentdruck von hoher Brillanz und sehr guter Reib- und Waschechtheit.

#### Patentanspruch:

Bindemittel für Pigmentfärbung oder Pigmentdruck von Textilgut auf der Grundlage von selbstvernetzenden Polymerisaten, bestehend aus einer Mischung aus (bezogen auf 100 Gewichtsteile der Mischung)

1. 0,5 bis 30 Gewichtsteilen eines Polymerisates aus
  - a) 99,95 bis 95% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und
  - b) 0,05 bis 5% wenigstens eines Monomeren mit zwei polymerisierbaren Doppelbindungen
 und
2. 99,5 bis 70 Gewichtsteilen eines Polymerisates aus
  - c) 0,5 bis 5% wenigstens eines gegebenenfalls mit einem 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohol verätherten N-Methylolamids der Acryl- und/oder Methacrylsäure und
  - d) 99,5 bis 95% wenigstens eines Esters der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohol und/oder wenigstens eines Monomeren mit zwei konjugierten Doppelbindungen oder einer Monomerenmischung, die neben wenigstens einem der genannten Monomeren bis zur Hälfte ihres Gewichts andere Monomere enthält.